DEUTSCHLAND



f Int CI 7. C 07 C 211/61

C 09 K 11/06 // G03G 15/00



DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT

- (2) Aktenzeichen: 2 Anmeldetag: (43) Offenlegungstag:
- 101 09 463.9 27. 2, 2001 2, 10, 2002

Anmelder -

SynTec Gesellschaft für Chemie und Technologie der Informationsaufzeichnung mbH, 06766 Wolfen, (72) Erfinder:

Richter, Andreas M., Dr., 06188 Brachstedt, DF: Lischewski, Volker, Dr., 06766 Wolfen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Der Inhalt dieser Schrift weicht von den am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab

- (S) Neue Triarylamin-Tetramere und ihr Einsatz in elektrofotografischen und organischen elektroluminiszenten Vorrichtungen
- Beansprucht werden neuartige Triarylamin-Tetramere der allgemeinen Formel

gekennzeichnet dadurch, daß die Gruppen R1 bis R6 (gleich oder verschieden) ein gegebenenfalls mehrkerniges oder annelliertes, gegebenenfalls heteroanaloges und gegebenenfalls beliebig substituiertes aromatisches System, vorzugsweise Phenyl-, Biphenylyl-, Methylphe-Systelli, Volzugaweise Fileriyir, bipiteriyir, matriyipinenyl-, Naphthyl-, Phenenthrenyl-, Anthracenyl- oder Fluorenyl, darstellen. Mindestens eine der Gruppen Ar¹ bis Ar³ stellt eine Einheit gemäß folgender allgemeiner Formel dar:



wobei R7 und R8 (gleich oder verschieden) H- oder Alkyl-, vorzugsweise mit C1 bis C5, die zu einem Ringsystem (Spiro-Einheit) verbunden sind und gegebenenfalls Heteroatome enthalten können, oder Arylgruppen sind, sowie eine elektrolumineszente Vorrichtung mit einer Lochtransportschicht und einer lumineszenten Schicht, ausgebildet zwischen zwei Elektroden bildenden leitfähigen Schichten, wobei mindestens eine der Elektroden transparent ist, gekennzeichnet dadurch, daß die Lochtransportschicht ein Triarylamin-Tetrameres der obigen allgemeinen Formel enthält.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue Triarylamin-Tetramere und deren Einsatz als Lochtransportmaterial in elektrofotografischen und elektroluminiszierenden Vorrichtungen.

[0002] Elektrofotografische und elektroluminiszierende Vorrichtungen und der Einsatz von Triarylamin-Olisomeren. darunter Triarylamin-Tetrameren, sind seit langem bekannt.

[0003] Eine elektrofotografische Vorrichtung (hier erläutert am Beispiel eines negativ aufladbaren Systems: Bild 1) ist

typischerweise folgendermaßen aufgebaut: Über einer elektrisch leitenden Metallschicht 3, die entweder auf einer flexiblen Unterlage 4 aufgebracht sein oder aus einer Aluminiumtrommel bestehen kann befindet sich eine Ladungserzeugungsschicht 2. die die Aufgabe hat, bei Belichtung positive Ladungsträger in die Ladungstransportschicht 1 zu injizieren. Die Anordnung wird vor der bildmäßigen Belichtung elektrostatisch auf mehrere hundert Volt aufgeladen. Unter dem Einfluß der dadurch hervorgerufenen hohen Feldstärke - die Dicke der Ladungserzeugungs- und -transportschicht beträgt typischerweise 15-25 µm - wandern die injizierten positiven Ladungsträger (Elektronen-"Löcher") zur negativ aufgeladenen Ladungstransportschicht und führen damit zur Entladung der Oberfläche in den von Licht getroffenen Bereichen. In den anschließenden Schritten eines elektrofotografischen Zyklus wird die bildmäßig geladene (bzw. entladene) Oberfläche getonert, der Toner gegebenenfalls auf ein zu bedruckendes Material übertragen, dort fixiert, und abschließend überschüssiger Toner und Restladung ent-

[0004] Eine elektroluminiszierende Vorrichtung besteht im Prinzip aus einer Schicht 6, welche zwischen zwei Elektroden 5 und 8, von denen mindestens eine transparent ist, angeordnet ist (Bild 2) und eine organische Verhindung enthält. Dabei werden bei einer angelegten Spannung von der Metallelektrode (meist Ca, Mg oder Al. oft in Verbindung mit Silber) aufgrund geringer Austrittsarbeit Elektronen und und von der Gegenelektrode Löcher in die organische Schicht injiziert, rekombinieren dort und bilden Singulett-Exzitonen. Diese gehen nach kurzer Zeit in den Grundzustand über und emittieren dabei Licht (USP 3382394; P. S. Vincent et al., Thin Solid Films, (1982), 94(2), S. 171-83).

[0005] Gegenwärtig wird als bevorzugtes Leuchtmaterial Tris(-8-hydroxychinolino)-aluminium eingesetzt, dessen Elektroluminiszenz bereits seit 1965 (W. Helfrich, W. G. Schneider, Phys. Rev. Letters (1965), 14, S. 229) bekannt ist. Dieser Metall-Chelat-Komplex, gegebenenfalls dotiert mit Cumarin (C. W. Tang et al., J. Appl. Phys. (1989), 69(9), 3610-16) luminesziert grün, wobei als Metall auch Beryllium (Y. Hamada et al., Chem. Lett. (1993), (5), 905-6) oder Gallium (P. E. Burrows et al., Apll. Phys. Lett. (1994), 64(20), 2718-20) eingesetzt werden kann.

[0006] Obwohl zur Erzeugung des Luminiszenz-Effektes anfänglich eine relativ hohe Ansteuerspannung von mehr als 10 Volt erforderlich war, konnte durch die Anordnung einer zusätzlichen Lochtransportschicht 7 zwischen Anode 8 und Leuchtschicht 6 (Bild 2) eine Reduzierung der erforderlichen Spannung auf unter 10 Volt erreicht werden (C. W. Tang, S.

A. von Slyke, Appl. Phys. Letters (1987), 51(12), S. 913).

[0007] Als Lochtransportmaterialien werden neben Phthalocyaninen (Masui et al., Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, (1991). 30(5A), L864-866) oder Biphenylyl-Oxadiazol-Derivaten (JP 04167395) bevorzugt N.N-Diphenyl-N.N-bis/m-tolyl)benzidin (TPD) (Stolka et al., J. Phys. Chem. (1984), 88, S. 4707-14) sowie N,N Diphenyl-N,N-di-naphth-1-yl-benzidin (α-NPD) (JP 01142657) eingesetzt. [0008] Eine zusätzliche Trennung von Elektronentransportschicht 6a und Elektrolumineszenzschicht 6b (Bild 3)

(JP 03105898) führt zu einer Erhöhung der Quantenausbeute. Gleichzeitig kann nun die Elektrolumineszenzschicht sehr dünn gewählt werden. Durch die Austauschbarkeit des fluoreszierenden Materials unabhängig von dessen Elektronentransportverhalten kann die Emissionswellenlänge gezielt im gesamten sichtbaren Spektralbereich eingestellt werden, [0009] Ebenso ist eine Aufspaltung der Lochtransportschicht in zwei Teilschichten 7a und 7b (Bild 4) mit unterschiedlicher Zusammensetzung möglich.

[0010] Auf Grund ihrer guten Ladungstransporteigenschaften ist der Einsatz von Triarylamin-Oligomeren, insbesondere auch von den entsprechenden Tetrameren, in elektrofotografischen und elektrolumineszenten Anwendungen bereits

leit längerer Zeit bekannt.

[0011] Speziell N,N'-Bis(-4'-N,N-diphenylamino-biphenylyl))-N,N'-diphenyl-benzidin (EP 0650955A1) und N,N'-Bis(-4'-N-phenyl-N-naphth-1yl-amino-biphenylyl))-N,N'-diphenyl-benzidin (JP 2000260572) werden allein oder im Doppelschichtverband mit TPD oder α-NPD eingesetzt.

[0012] Gegenüber TPD und α-NPD zeigen Triarylamin-Tetramere eine höhere Glasübergangstempereatur, geringere Re-Kristallisationsneigung und höhere thermische Stabilität.

[0013] Insgesamt entsprechen jedoch die Lebensdauer und der Wirkungsgrad bzw. sein zeitlicher Verlauf bei den oben genannten elektrolumineszenten Vorrichtungen derzeit nicht den Anforderungen der Praxis und sind verbesserungsbedürstig. Unbestriedigend sind ebenso die Filmbildungseigenschasten der eingesetzten Ladungstransportmaterialen sowie

deren morphologische Stablität (Rekristallisationsneigung) innerhalb einer Bindemittelschieht.

[0014] Erfindungsgemäß besteht die organische elektrolumineszente Vorrichtung aus einem Schichverband entsprechend Bild 2-4, bestehend aus einer Kathode, einer Elektrolumineszentschicht, welche eine organische Verbindung enthält, und einer Anode, wobei die organische Verbindung in der Loch-Transportschicht ein Triarylamin-Tetrameres der folgenden allgemeinen chemischen Formel 1 ist:

10

15

25

50

55

wobei die Gruppen \mathbb{R}^1 bis \mathbb{R}^6 (gleich oder verschieden) ein gegebenenfalls mehrkerniges oder annelliertes, gegebenenfalls heiteroanaloges und gegebehenfalls beliebig substituiertes aromatisches System, vorzugsweise Phenyl-, Biphenylyl-, Methylphenyl-, Naphthyl-, Phenanthrenyl-, Anthracenyl- oder Fluorenyl, darstellen.

[0015] Mindestens eine der Gruppen Az¹ bis Az² stellt eine Fluorenylen-einheit, gegebenfalls substituiert, dar (Allgemeine Formel 2), wobei R² und R³ (gleich oder verschieden) H- oder Alkyl-, vorzugsweise mit C₂ bis C₃, die zu einem Ringsystem (Spiro-Einheit) verbunden sein und gegebenenfalls Heteroatome enthalten können oder Arylgruppen sind. [0016] Erfindungsgemäß besteht die in Bild 2 dargestellte elektroluminiszente Vorrichtung im Einzelnen aus einer Kachode, welche aus Al, Mg, In, Ag oder Legierungen dieser Metalle bestehen kann und eine Dicke zwischen 100 und 5000 Å besitzt. Die transparente Anode kann aus Indium-Zinn-Oxid (TTO) mit einer Dicke von 1000–3000 Å, NESA oder einer semitransparenten Goldschicht bestehen welche sich auf einem Glassubstrat befindet.

[0017] Die elektroluminiszierende Schicht enthält Tris(-8-hydroxychinolino)-aluminium gemäß Formel 3

und gegebenfalls weitere fluoreszierende Stoffe wie z.B. substitutierte Triphenylbutadiene und/oder 1,3,4-Oxadiazol-Derivate, Distyrylarylen-Derivate, Chinacridone, Salizyliden-Zh-Komplexe, Zink-Chelat-Komplexe, mit DCM dotierte Aluminium-Chelat-Komplexe, Squarin-Derivate, 9,10-5 lissytyrlantfracen-Derivate oder Europium-Komplexe.

[0018] Bevorzugte Beispiele für Triarylamin-Tetramere nach den allgemeinen Formeln 1 bzw. 2 sind:

5 [0019] Die Verbindungen wurden ausgehend von geeigneten primären und sekundären Aminen und Halogen-biphenylen bzw. Halogen-fluorenylen unter Nutzung der bekannten Ullmann-Reaktion bzw. bekannter palladiumkomplex-katalysierter Reaktionswege synthetisjert.

[0020] Bei Einsatz von zwei aufeinanderfolgenden Loch-Tranportschichten enthält mindestens eine Schicht Triarylamin-Tetramere gemäß Formeln 1 und 2, vorzugsweise die Verbindungen 4–11.

[0021] Bei Einsatz einer zusätzlichen Elektronen-Transportschicht enthält diese bekannte elektronen-Transportmaterialien, wie z. B. Bis(-aminophenyl)-1,3,4-oxadiazole, Triazole oder Dithiolen-Derivate.

[0022] Der Einsatz von Loch-Transportmaterialien gemäß Formeln 4–11 führt zu einer hohen Dunkelleitfähigkeit der

Schichten und damit zu einer niedrigen Ansteuerspannung von weniger als 6 Volt, was eine Verringerung der thermischen Belastung der Vorrichtung zur Folge hat. Gleichzeitig weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Loch-Transportmaterialten eine hohe Glasübergangstemperatur von mehr als 150°C und damit eine sehr geringe Neigung auf, in der Schicht zu rekrästallisieren. Auf Grund dessen sowie auf Grund der chemischen Struktur dieser relativ großen Moleküle sind aus diesen Stoffen hergestellte Schichten mit und ohne Bindemittelanteil seht stabil, was die Amendung der verbreiteten Technik des "spin coating" ermöglicht. Aufgedampfte Schichten sind frei von strukturellen Fehlstellen und haben eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektralberich. Die genannten Eigenschaften ermöglichen die Herstellung neuer organischer elektrolumineszenter Vorrichtungen mit hoher Lichtausbeute (> 10 000 cd/m²) bei gleichzeitig deutlich verbesserter Langzeitsabilität (> 10 000 Std.).

[0023] Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der vorliegenden Erfindung, sollen diese jedoch in keiner Weise einschränken:

Beispiel 1

Herstellung von N.N'-Bis-(4'-(N.N-diphenylamino)-biphenyly)-N.N'-bisphenyl-2.7-aminofluoren

[0024] Eine Glasapparatur, bestehend aus einem 500-ml-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Magnetrührer, Thermometer und Gaseinleitungsrohr versehen ist, wird 2 Std. bei 120°C ausgeheizt, um das an den Glaswänden gebundene Wasser zu entfernen.

[0025] Die Apparatur wird mit Stickstoff gespült und - unter weiterem Durchleiten von Stickstoff - mit 160 ml über Na getrocknetem und mit N2 gespültem o-Xylol beschickt. Unter Rühren werden 6.3 mg Palladiumacetat und 5.2 ml einer 1%igen Lösung von Tri-tert.-butylphosphin in trockenem o-Xylol zugegeben, wobei sich der Katalysatorkomplex

[0026] Zu der entstandenen klaren gelben Lösung werden 12.9 g Natrium-tert,-butylat, 21.1 g Dianilino-dimethylfluoren und 44,8 g Diphenyl-(4-brombiphenylyl)-amin geben. Die gesamte beschickte Apparatur wird dreimal eyakuiert und mit Stickstoff geflutet.

[0027] Unter weiterem Aufrechterhalten einer Stickstoffatmosphäre und unter Rühren wird der Kolbeninhalt im Ölbad auf 120°C erwärmt. Nach ca. 30 min beginnt die Ausscheidung von NaBr. Der Ansatz wird 3 Stunden bei 120°C reagie-

[0028] Danach wird der Kolbeninhalt mit Toluol auf das Doppelte seines Volumens verdünnt und dann unter Rühren in die zehnfache Menge Methanol eingegossen. Dabei fällt das Rohprodukt aus und kann abfiltriert werden.

[0029] Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Dodekan unter Zusatz von 10% Kieselgel umgefällt und danach nochmals aus DMF umkristallisiert. Abschließend wird das Produkt im Höchstvakuum (< 10-5 Torr) sublimiert. Man erhält ca, 20 g reines N.N'-Bis-(4'-(N.N-diphenylamino)-biphenylyl)-N.N'-bisphenyl-2.7-aminofluoren.

Beispiel 2

25

45

55

Herstellung von N,N'-Diphenyl-N-(7-diphenylamino-9,9-dimethyl-fluoren-2-yl)-N-(4-N-phenyl-N-naphth-1-yl-aminobipheny-4-vl)-benzidin

[0030] Ein 750-ml-Sulfierkolben, versehen mit Rührer, Gaseinleitungsrohr, Thermometer, Rückflußkühler mit Wasserabscheider (p > 1), wird beschickt mit 400 ml Dodekan als Inert-Lösungsmittel, 69.6 g N.N'-Diphenyl-N-(7-diphenylamino-9,9-dimethyl-fluoren-2-yl)-benzidin 49,7 g 4-Jod-4'-N-napht-1-yl-N-phenyl-amino-biphenyl, 20 g Kupferpulver als Katalysator sowie 40 g wasserfreiem K2CO3 als Säurebinder.

[0031] Unter Durchleiten eines schwachen, kontinuierlichen N2-Stromes zur Vermeidung unkontrollierter Oxydationen sowie unter sehr kräftigem Rühren wird der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt und 40 Stunden unter Rühren und unter Abscheidung des Reaktionswassers reagieren gelassen.

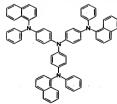
[0032] Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel vom im Kolben befindlichen Feststoff, der das Reaktionsprodukt in ungelöster Form enthält, dekantiert. Der Feststoff wird mit 500 ml Chloroform digeriert und die Kataly satorrückstände durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird auf die Hälfte seines Volumens eingeengt und mit 2 Liter Methanol gefällt.

[0033] Die Reinigung des Rohpoduktes erfolgt analog der Vorgehensweise in Beispiel 1. Nach der Sublimation erhält 40 man ca. 30 g reines Produkt.

Beispiel 3

Elektrolumineszente Anordnung

[9034] Auf einem Glassubstrat, das mit einer Indium-Zinnoxid-Elektrode (ITO) beschichtet ist, wird im Ultrahochvakuum (10-8 hPa) eine Beschichtung gemäß Bild 3 aufgebracht. Sie besteht aus einer 55 nm dicken Lochtransportschicht, bestehend aus der bekannten Starburst-Verbindung 12,



einer 5 nm dicken Emissionsschicht aus N.N'-Bis-(4'-(N.N-diphenylamino)-biphenylyl)-N.N'-bisphenyl-2,7-aminofluoren, wie es gemäß Beispiel 1 erhalten wird, einer 30 nm dicken Elektronentransportschicht des Chelatkomplexes AlO₁.

Die Schichten werden bei Wachstumsraten von etwa 0,1 nm/s abgeschieden. Anschließend wird eine 90 nm dicke Aluminiumkathode aufgebracht.

[0035] Zur Bestimmung der Elektrolumineszenz-Kennlinie wird zwischen der ITO-Elektrode und der Aluminiumelektrode eine Spannung angelegt. Die Leistung des emittierten Lichtes wurde mit einer großflächigen Si-Photodiode gemessen, die direkt unterhalb des Glasträgers angebracht war.

[0036] Folgende Ergebnisse wurden erreicht: Turn-on-Voltage (1 cd/m²): 2,9 Volt max. Luminance (15 V): 274(00 cd/m² Photometric Efficiency (100 cd/m²): 2,80 cd/A Lum. Efficiency (100 cd/m%): 1,86 cd/W ext. Ouantum Efficiency: 0,64%

Beispiel 4

5 Elektrolumineszente Anordnung

[0037] Es wird die gleiche Schichtanordnung hergestellt wie in Beispiel 3, jedoch wird in der Emissionsschicht das N.N-Diphenyl-N-(-diphenylamino-9.9-dimethyl-fluoren-2-yl)-N'-(4'-N-phenyl-N-naphth-1-yl-amino-bipheny-4-yl)-berzidin gemäß Beispiel 2 verwendet.
[0038] Folgende Ergebnisse wurden erreicht:

[0038] Folgende Ergebnisse wurden erreicht Turn-on-Voltage (1 cd/m²): 3,0 Volt max. Luminance (15 V): 23800 cd/m² Photometric Efficiency (100 cd/m²): 2,30 cd/A Lum. Efficiency (100 cd/m²): 1,34 cd/W ext. Ouantum Efficiency (148%

Patentansprüche

1. Neuartige Triarylamin-Tetramere der allgemeinen Formel

gekennzeichnet dadurch, daß die Gruppen R¹ bis R⁶ (gleich oder verschieden) ein gegebenenfalls mehrkerniges oder annelliertes, gegebenenfalls heteroanaloges und gegebebenfalls heliebig substitutiertes aromatisches System, vorzugsweise Phenyl-, Biphenylyl-, Methylphenyl-, Naphthyl-, Phenanthrenyl-, Anthracenyl- oder Fluorenyl, darstellen. Mindestens eine der Gruppen Ar¹ bis Ar² stellt eine Einheit gemäß folgender allgemeiner Formel dar:

wobei \mathbb{R}^{7} und \mathbb{R}^{8} (gleich oder verschieden) H- oder Alkyl-, vorzugsweise mit C_1 bis C_5 , die zu einem Ringsystem (Spiro-Einheit) verbunden sein und gegebenenfalls Heteroatome enthalten können, oder Arygnuppen sind. 2. Organische elektrolunisezzente Vorrichung mit einer Lochtransportschicht und einer lumineszenten Schicht, ausgebildet zwischen zwei Elektroden bildenden leitfähigen Schichten, wobei mindestens eine der Elektroden transparent ist, gekennzeichnet dadurch, daß die Lochtransportschicht ein Triarylamin-Tetrameres der nachfolgenden allemeinen Formel enthält:

wobei die Gruppen R1 bis R6 (gleich oder verschieden) ein gegebenenfalls mehrkerniges oder annelliertes, gegebe-

55

nenfalls heteroanaloges und gegebebenfalls beliebig substituiertes aromatisches System, vorzugsweise Phenyl-, Biphenylyl-, Methylphenyl-, Naphthyl-, Phenanthrenyl-, Anthracenyl- oder Fluorenyl, darstellen. Mindestens eine der Gruppen Art bis Ard stelle iene Einheit gemäß folgender allgemeiner Formel dar:

wobei R^7 und R^8 (gleich oder verschieden) H- oder Alkyl-, vorzugsweise mit C_l bis C_5 , die zu einem Ringsystem (Spiro-Einheit) verbunden sein und gegebenenfalls Heteroatome enthalten können, oder Arylgruppen sind.

3. Organische elektrolumineszente Vorrichtung mit einer ersten Lochtransportschicht, welche eine organische Verbindung enthält, und einer zweiten Lochtransportschicht, welche eine organische Verbindung enthält, und einer lumineszenten Schicht, ausgebildet zwischen zwei Elektroden bildenden leitfähigen Schichten, wobei mindestens eine der Elektroden transparent ist, gekennzeichnet dadurch, daß die zweite Lochtransportschicht ein Triarylamin-Tetramerss der nachfolgenden allgemeinen Formel enthält:

wobei die Gruppen \mathbb{R}^1 bis \mathbb{R}^6 (gleich oder verschieden) ein gegebenenfalls mehrkerniges oder annelliertes, gegebenenfalls heteroanaloges und gegebebenfalls beliebig substituiertes aromatisches System, vorzugsweise Phenyl-, Biphenylyl-, Methylphenyl-, Naphthyl-, Phenanthrenyl-, Anthracenyl- oder Fluorenyl, darstellen. Mindestens eine der Gruppen \mathbb{A}^1 bis \mathbb{A}^2 stellt eine Einheit gemäß folgender allgemeiner Formel dar:

wohei R^7 und R^8 (gleich oder verschieden) H- oder Alkyl-, vorzugsweise mit C_1 bis C_5 , die zu einem Ringsystem (Spiro-Einheit) verbunden sein und gegebenenfalls Heteroatome enthalten können, oder Arylgruppen sind.

Organische elektrolumineszente Vorrichtung entsprechend Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, daß sich zwischen Kathode und lumineszierender Schicht eine Elektronen-Transportschicht befindet.

5. Organische elektrolumineszente Vorrichtung entsprechend Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, daß sich zwischen Elektronen-Transportschicht und erster Loch-Transportschicht ein Mehrschichtverband, bestehend aus drei d\u00fchmen Elektrolumineszenz-Plektronentransport-Schichten zur Erzeigung von wießem Licht, beiden Zicht zusen.

6. Organische elektrolumineszente Vorrichtung entsprechend Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der transparenten Anode und der Glassubstratschicht eine dielektrische Abstandsschicht und eine dielektrischer Spiegel, bestehend aus Schichtpaaren mit jeweils einer Schichtdicke von 744, angeordnet sind.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

55

10

25

35

60

Nummer: Int. Cl.⁷: Offenlegungstag: DE 101.09 463 A1 C 07 C 211/61 2. Oktober 2002

Abbildungen:

Bild 1:

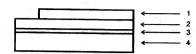


Bild 2:

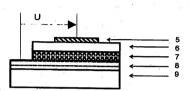


Bild 3:

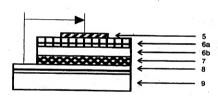


Bild 4:

8 17

